

СИНТЕЗА НА ДИ-П-ТОЛУИДИД НА ФТАЛНА КИСЕЛИНА, N-П-ТОЛИЛФТАЛИМИД И НИВНА РЕДУКЦИЈА СО ЛИТИУМАЛУМИНИУМХИДРИД

Д. Петрова и И. Петров

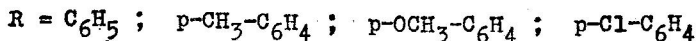
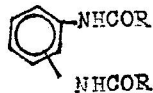
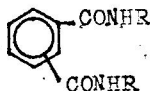
Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје

При заемно дејство меѓу фталоилхлорид и п-толуидин, во зависност од средината во која што се изведува реакцијата, се добиваат ди-п-толуидид на фтална киселина (I) или N-п-толилфталимид (II):

При редукција на (I) со LiAlH_4 , се добива ди-п-толил-оксилилендиамин (III). При редукција на (II) со LiAlH_4 , кога молскиот однос LiAlH_4 : (II) е 0.5 : 1 се добива N-п-толил-3-хидроксифталимидин (IV), а кога тој однос е 4 : 1 се добива N-п-толилизондолоин (V).

Текот на реакцијата е следен со промените во инфрацрвените спектри, а идентификацијата на добиените соединенија е вршена, исто така, со нивните инфрацрвени спектри, при што се асигнирани најкарактеристичните ленти.

Голем дел од нашите истражувања (1—4) беше посветен на синтеза-та на диамиди од типот:



Синтетизирајте диамиди под дејство на P_2S_5 беа преведувани во соодветни дитиоамиди. Меѓутоа, од о-диамидите соодветните о-дитиоамиди не беа успешно изолирани. Во овој случај се обидовме, поаѓајќи од фталоилхлорид и п-толуидин да синтетизираме ди-п-то-

луидид на фтална киселина со намера добиениот диамид да го тираме и преведеме во дитиоамид.

Реакцијата меѓу фталоилхлоридот и п-толуидинот ја водеме во различни средини како што се алкохол, пиридин, диоксан, а исто така ја користевме и Schotten-Baumann-овата реакција, со цел да добиеме диамид со поголем принос.

Кога реакцијата се изведува во средина на пиридин се издвојува светло црвен талог. При третирање со бензол дел од талогот се раствора и по прекристализацијата се топи на $180-2^{\circ}$, додека поголем дел останува нерастворен и се топи на $200-2^{\circ}$. Ова укажува дека при реакцијата се добиваат две различни соединенија. Кога реакцијата се изведува во средина на алкохол или диоксан се добива само еден продукт, со точка на топење $200-2^{\circ}$. И кај примената на Schotten-Baumann-овата реакција, пак се добива само еден продукт со точка на топење $200-2^{\circ}$. Добиените соединенија ги идентифициравме со помош на нивните инфрацрвени спектри. Во спектрите на соединенијата со точка на топење од 180° се забележуваат следните карактеристични ленти: интензивна лента на 1650 , како и доста интензивни ленти на 1540 и 1330 cm^{-1} кои со сигурност можат да се асигнираат како Амид I, Амид II и Амид III соодветно. Покрј појавата на споменатите ленти имаме појва на интензивна и остра лента на 3300 cm^{-1} која, верјатно, припаѓа на валентната вибрација на NH групата, како и ленти со послаб интензитет на околу 1600 , 1500 и околу 1450 cm^{-1} што се должат на вибрациите на бензенскиот прстен, како и лентата околу 1430 cm^{-1} што припаѓа на деформационата вибрација на CH_2 групата. Присуството на споменатите ленти во спектарот ни е сигурен доказ дека добиеното соединение со точка на топење $180-2^{\circ}$ е ди-п-толуидид на фтална киселина. Ова соединение Danguan (5) го добил со долготрјало загревање на фтална киселина со симетрична п-толилтиоуреа.

Во спектарот на соединението со точка на топење $200-2^{\circ}$, има појава на една многу интензивна лента на 1715 cm^{-1} и на една помалку интензивна лента на 1735 cm^{-1} , како и на лента со доста силен интензитет околу 1370 cm^{-1} . Дублетот на ленти на $1715/1735\text{ cm}^{-1}$ е карактеристичен за фталимидите и може да се припише на антисиметричната и симетричната вибрација на карбонилната група во молекулата на фталимидот (6), додека лентата на околу 1370 cm^{-1} веројатно има карактер на валентната CN вибрација и е карактеристична за идентификација на фталимидите. Другите ленти што се јавуваат под 1600 cm^{-1} според својата положба во спектарот и според својот интензитет можат да се припишат на вибрациите на бензенскиот прстен. Според тоа, може да се заклучи, дека соединението со точка на топење $200-2^{\circ}$ е N-п-толилфталид, добиено директно со реакција помеѓу фталоилхлорид и п-толуидин.

За добивање на N-арилфталимидите досега во литературата не е опишана слична реакција.

Се обидовме синтетизираниот ди-п-толуидид на фтална киселина да го преведеме во соодветен дитиоамид под дејство на P_2S_5 . Меѓутоа, при сите обиди, место дитиоамид, добивавме соединение со точка на

топење 200° . Спектарот на соединението како и неговата точка на топење недвосмислено покажува дека и во овој случај се добива N-п-толилфталимид.

Добиените соединенија се обидовме да ги редуцираме. Според литературните податоци редукијата на амидите може да се врши на различни начини (7—10). Во нашата работа како редукивен агенс употребивме LiAlH_4 , работејки во сув и инертен растворувач како што е тетраhydroфуранот или етерот. При работата употребувавме различни односи на LiAlH_4 спрема соединението што сакавме да го редуцираме.

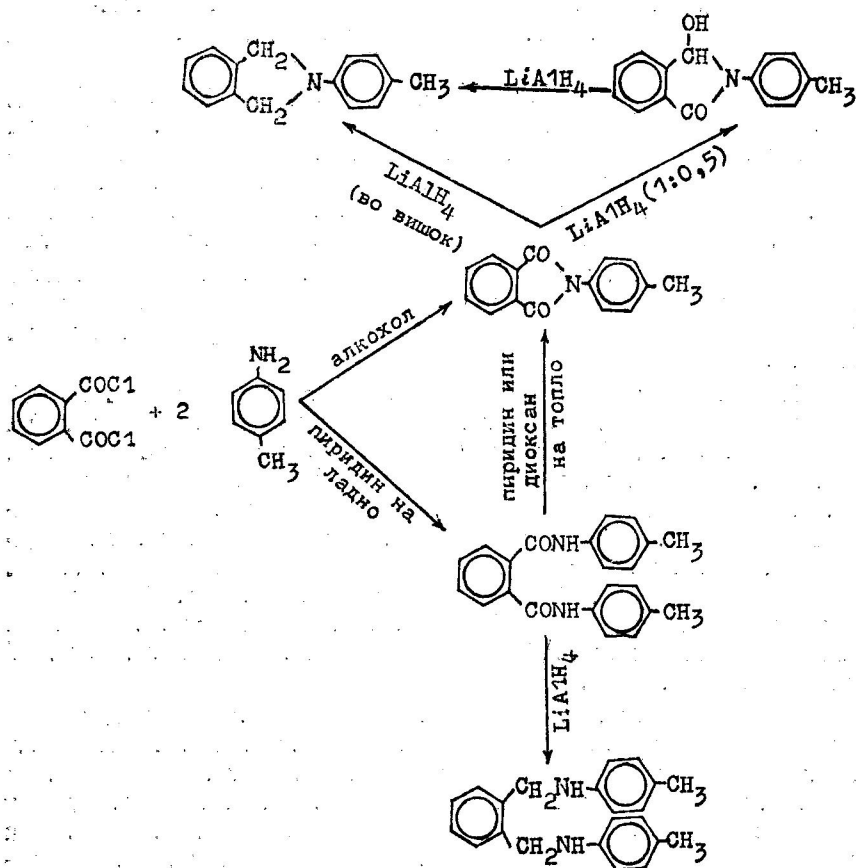
При редукијата на ди-п-толуидидот на фтална киселина како краен продукт секогаш добиваме ди-п-толил-о-ксилилендиамин, независно од количеството на употребениот LiAlH_4 и времетраењето на реакцијата.

Најдобар принос се добива кога моларниот однос на LiAlH_4 : амидот е 20 : 1 и кога реакцијата се изведува во тетраhydroфуран на 65° во тек на 2 часа. Добиениот амин претставува безбојна кристална супстанција со точка на топење $112-4^{\circ}$. Истиот амин со идентична точка на топење го добиле Scholtz и Jaross (11) кои тргнале од о-ксилиленбромид и вишок на п-толуидин. Во инфрацрвениот спектар на ова соединение има појава на ленти околу $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ кои припаѓаат на валентните вибрации на CH_2 групите, што укажува дека CO групите од амидот се редуцирани до CH_2 . Лентата на NH валентната вибрација во аминот е поместена на 3418 cm^{-1} во однос на соодветната лента кај амидот која се наоѓа на 3300 cm^{-1} .

При редукија на N-п-толилфталимидот во зависност од употребеното количество на LiAlH_4 и времетраењето на реакцијата се добиваат два различни редукиони производи. Кога реакцијата се изведува во средина на тетраhydroфуран, на 65° , во тек на два часа и кога односот на LiAlH_4 : имидот е 0.5 мола : 1 мол се добива кристална супстанција со точка на топење $162-4^{\circ}$. Во инфрацрвениот спектар на ова соединение имаме појава на една интензивна лента на 3315 cm^{-1} и на една мошне интензивна лента од 1670 cm^{-1} . Појавата на овие две ленти укажува дека дошло до редукија само на едната карбонилна група во молекулата на фталимидот. Лентата на 3315 cm^{-1} може да се припише на валентната вибрација на хидроксилната група од секундарна алкохолна група што настанала при редукија на едната карбонилна група.

Нередуцираната карбонилна група се јавува со својата вибрација на 1670 cm^{-1} , така што, може да се заклучи, дека при делумната редукија на N-п-толилфталимид се добива N-п-толил-3-хидроксифталимидин. Ова соединение го добиле и Dunet и Willemart (12) кога N-п-толилфталимидот го редуцирале со магнезиум во присуство на метил алкохол и амониум хлорид.

Кога реакцијата се изведува со вишок од LiAlH_4 во тетраhydroфуран или сув етер се добива соединение со точка на топење 195° . Најдобар принос се добива ако односот на LiAlH_4 спрема имидот е 4 мола : 1 мол и реакцијата се изведува во средина на сув етер во тек на 4 часа. Во спектарот на ова соединение нема ленти во областа каде што се



азува валентната вибрација на карбонилната група, но затоа има појава јна ленти во областа меѓу 2800 и 2900 cm^{-1} , што се должат на валентните вибрации на CH_2 групата и укажува дека двете карбонилни групи во молекулата на N-п-толилфталимидот се редуцирани до CH_2 и дека добисното соединение е N-п-толилизоииндолин.

N-п-толилизоииндолинот е добиен и со понатамошна редукција на N-п-толил-3-хидроксифталимидин.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Точките на топење не се коригирани. Инфрацрвените спектри се снимени на спектрофотометар Перкин Елмер модел 521, во подрачје од $4000\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ во KBr.

Ди-п-толуидид на фтална киселина (I)

Во пиридински раствор од 2.14 г (0,02 мола) п-толуидин со ладење и мешање се додава 2.03 г (0,01 мол) фталонилхлорид. Настанатиот продукт по филтрирање, сушење и прекристализација од бензол се топи на 180-2° (Лит. 5 т.т. 179°).

N-п-толилфталимид (II)

Работејќи под исти услови како и при добивањето на I, при што реакцијата се изведува во средина на алкохол или диоксан, се добива продукт кој, по прекристализацијата од алкохол, се топи на 200-2°.

Истото соединение е добиено кога 1.1 г (0,005 мола) P_2S_5 се додава во топол пиридински раствор од 0.860 г (0.0025 мола) ди-п-толуидид на фтална киселина. Реакционата смеса потоа се рефлуksира уште 75 минути и се излева во 100 мл топла вода. По филтрирањето, сушењето, и прекристализацијата се добиваат кристали со т.т. 200-2° (Лит. 13 т.т. 201-2°).

Редукцијата ја изведовме така што растворот или суспензијата на ди-п-толуидид на фтална киселина или N-п-толилфталимид, во сув етер или тетраhydroфуран, се додава капка по капка во суспензатија на $LiAlH_4$ во тетраhydroфуран или етер. Реакционата смеса се рефлуksира 2 или 4 часа, а потоа се остава до стои 24 часа на собна температура.

Со ладење и мешање на редукциониот комплекс се додава малку вода и 1 м H_2SO_4 до pH 6. Се отстранува тетраhydroфуранот или етерот, а од водено киселиот слој со повеќекратна екстракција со етер се одделуваат етерските слоеви од кои по сушење со безводен Na_2SO_4 , етерот испарува. Заостанатиот суров продукт потоа се прекристализира.

Ди-п-толил-о-ксилилендиамин (III)

При рефлуks на 0.69 г (0.002 мола) I и 1.52 г (0.04 мола) $LiAlH_4$ во тетраhydroфуран во тек на 4 часа се добива продукт кој по прекристализација од циклохекан се топи на 108—9°.

Анализа $C_{22}H_{20}N_2$ (316.449) теор.: C 83,50 H 7.64, N 8.85 %
најдено: C 83,42 H 7.60, N 8,38 %

N-п-толил-3-хидроксифталимидин (Iβ)

Од 0.47 г (0.002 мола) II и 0.038 г (0.001 мол) $LiAlH_4$ во тетраhydroфуран и рефлуks на реакционата смеса во тек на 2 часа се добива продукт кој по прекристализација од ацетон се топи на 162-4° (Ли 12 т.т. 166°).

Анализа $C_{15}H_{13}O_2N$ (239.276) теор.: C 75.29, H 5.47, N 5.85 %
надено: C 75.55, H 5.31, N 5.97 %

N-п-толилзоиндолин (V)

Од 0.47 г (0.002 мола) II и 0.3 г (0.008 мола) LiAlH_4 суспендирани во етер и рефлукс од 4 часа се добива V со т.т. 195—7° (Лит. 14 т.т. 195°).

Анализа $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$ (209.293) теор.: C 86.08, H 7.22, N 6.69 %

најдено: C 86.25, H 7.19, N 7.01 %

Истото соединение е добиено кога суспензија од 0.22 г (0.009 мола) IV во тетраhydroфуран се додава капка по капка во 0.3 г (0.008 мола) LiAlH_4 суспендиран во тетраhydroфуран а реакционата смеса се рефлуксира 2 часа.

LITERATURA

1. D. Petrova, K. Jakopčić, Croat. Chem. Acta, **48**, (I), 49 (1976).
2. D. Petrova, Macedonian Academy of Sciences and Arts, Contribution 7, Section of Natural Sciences and Mathematics 6 (1975).
3. D. Petrova, V. Kostov, Bulletin of the Faculty of Technology and Metallurgy, **3**, 31 (1976).
4. D. Petrova, K. Jakopčić, Macedonian Academy of Sciences and Arts, Contributions VI—2, Section of Naturel Sciences and Mathematics 43 (1974).
5. M. T. Danguan, Bull. Armenian Branch Acad. Sci. USSR, N° 4, 3 (1944).
6. C. Fayat, A. Fougand, Bull. Soc. Chim. Fr. 12, 4501 (1970).
7. R. F. Nystrom, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3738 (1948).
8. D. Petrova, H. Penner, Croat. Chem. Acta, **40**, 189 (1968).
9. B. Mičović, M. Michailović, J. Org. Chim. **1190** (1953).
10. L. Horner, R. Weissbach, Ann, **757** (1972).
11. M. Scholtz, P. Jaross, B. **34**, 1508 (1091).
12. A. Dunet, A. Willemart, Bull. Soc. Chim. Fr. **1045** (1948).
13. E. Froehlich, B. **17**, 2679 (1884).
14. M. Scholtz, B. **31**, 422 (1898).

SYNTHESIS OF DI-p-TOLUIDIDE OF PHTHALIC ACID, N-p-TOLYLPHTHALIMIDE AND THEIR REDUCTION WITH LITHIUM ALUMINUM HYDRIDE

D. Petrova and I. Petrov

Faculty of Chemistry, University „Kiril and Metodij“ — Skopje

S U M M A R Y

When the reaction between phthaloyl chloride and p-toluidine had been performed di-p-toluidide of phthalic acid (I) or N-p-tolylphthalimide

(II) were obtained, depending upon the medium in which the reaction was realized.

When I was reduced with LiAlH_4 di-p-tolyl-o-xylylendiamine (III) was obtained. When LiAlH_4 was used in reduction of II in proportion 0.5 to 1 mole N-p-tolyl-3-hydroxyphthalimidine (IV) was obtained, but when the mole ratio was 4 : 1 N-p-tolylisoindoline (V) was obtained.

The reactions were followed by the alternations in the infrared spectra, which were also used for identification of the products. The most characteristic bands were also assigned.